



日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-052653

出 願 人

Applicant(s):

株式会社東芝

2001年10月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3094656

【書類名】 特許願

【整理番号】 DTY01-001

【提出日】 平成13年 2月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/584

【発明の名称】 窒化ケイ素焼結体とその製造方法、およびそれを用いた耐摩耗性部材

【請求項の数】 12

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝  
横浜事業所内

    【氏名】 藤内 弘喜

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝  
横浜事業所内

    【氏名】 小松 通泰

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝  
横浜事業所内

    【氏名】 小森田 裕

【特許出願人】

    【識別番号】 000003078

    【氏名又は名称】 株式会社東芝

【代理人】

    【識別番号】 100077849

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 須山 佐一

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 014395

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プールの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化ケイ素焼結体とその製造方法、  
およびそれを用いた耐摩耗性部材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒化ケイ素を主成分とし、微量の酸素を含有する焼結体であって、前記酸素濃度が中心部に比べて0.2質量%以上2質量%以下の範囲で低減された低酸素濃度の外周部を有し、かつビッカース硬さでHv1200以上の硬度を有することを特徴とする窒化ケイ素焼結体。

【請求項 2】 請求項 1 記載の窒化ケイ素焼結体において、  
前記外周部は前記中心部に対する焼結助剤中の金属成分の濃度差が0.2質量%未満であることを特徴とする窒化ケイ素焼結体。

【請求項 3】 請求項 1 記載の窒化ケイ素焼結体において、  
前記中心部に対する前記酸素濃度の差が1質量%以下の中間部を有することを特徴とする窒化ケイ素焼結体。

【請求項 4】 請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項記載の窒化ケイ素焼結体において、

前記焼結体全体としての前記酸素濃度が6質量%以下であることを特徴とする窒化ケイ素焼結体。

【請求項 5】 請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項記載の窒化ケイ素焼結体において、

希土類元素を酸化物換算で2～10質量%、およびアルミニウムを酸化物換算で2～12質量%の範囲で含有することを特徴とする窒化ケイ素焼結体。

【請求項 6】 請求項 5 記載の窒化ケイ素焼結体において、  
さらに、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タングステン、モリブデンおよびマグネシウムから選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で0.1～5質量%の範囲で含有することを特徴とする窒化ケイ素焼結体。

【請求項 7】 窒化ケイ素粉末を主成分とする原料組成物を所望の形状に成形する工程と、

前記成形工程により得られた成形体を、0.01Pa以下の真空中にて1200～1500℃

の範囲の温度まで昇温すると共に、前記1200～1500℃の範囲の温度で1～10時間保持する工程と、

前記真空処理後の成形体を窒素雰囲気中にて1600～1800℃の範囲の温度で焼結する工程と

を有することを特徴とする窒化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項 8】 請求項 7 記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法において、前記焼結工程は常圧焼結または雰囲気加圧焼結を行った後に H I P 処理を施す工程を有することを特徴とする窒化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項 9】 請求項 7 または請求項 8 記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法において、

前記窒化ケイ素粉末は1.5質量%以下の酸素含有量を有することを特徴とする窒化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項 1 0】 請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項記載の窒化ケイ素焼結体を具備することを特徴とする耐摩耗性部材。

【請求項 1 1】 請求項 1 0 記載の耐摩耗性部材において、前記耐摩耗性部材はベアリングボールであることを特徴とする耐摩耗性部材。

【請求項 1 2】 請求項 1 1 記載の耐摩耗性部材において、前記ベアリングボールは9mm以上の直径を有することを特徴とする耐摩耗性部材。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化ケイ素を主成分とする焼結体とその製造方法、およびそれを用いた耐摩耗性部材に関する

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

耐摩耗性部材は、例えば軸受部材、圧延用などの各種ロール材、コンプレッサ用バーン、ガスタービン翼、カムローラなどのエンジン部品など、各種の分野で使用されている。このような耐摩耗性部材には、従来からセラミックス材料が用

いられている。特に、窒化ケイ素焼結体は機械的強度や耐摩耗性に優れることから、種々の分野で幅広く使用されている。

#### 【 0 0 0 3 】

上述した窒化ケイ素焼結体を用いた耐摩耗性部材の中でも、軸受部材は一般的に認知されてきている。このような軸受は種々の用途に用いられており、重要保安部品としての使用も検討されはじめている。このため、窒化ケイ素焼結体からなる軸受部材、すなわちボールやコロなどの転動体に対しては信頼性をより一層高めることが求められている。

#### 【 0 0 0 4 】

例えば、転動体表面のキズや亀裂などの欠陥は、軸受自体はもとより、それを用いたシステム全体の破損などに繋がることから、そのような欠陥はできる限り排除するような工程がとられている。同様に、転動体の表面近傍に存在するポアなども信頼性の低下原因となるために、ボールやコロなどの最終形状に加工する際に除去している。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の製造方法に基づく窒化ケイ素焼結体は、焼結後の段階で表面のみならず、比較的内部にまで達するようなキズや亀裂を有しており、これらが不良原因となったり、また製品不良にはならなくても、亀裂などを除去して信頼性の高い面を得るための製造工数（例えば亀裂が実質的になくなるころまで表面研磨を行う工程などに要する工数）が増大し、これにより転動体の製造コストの上昇を招いている。

#### 【 0 0 0 6 】

すなわち、窒化ケイ素成形体を焼結する際には、窒化ケイ素粉末（原料粉末）中に含まれる不純物酸素や焼結助剤に含まれる酸素の一部が蒸発してガス成分が発生する。このガス成分は焼結時に窒化ケイ素成形体の収縮開始時期とほぼ同時に発生する。通常の焼結法では成形体の収縮開始に伴って焼結体の表面部から緻密化がはじまるため、焼結体内部のガス成分を除去することが困難となる。

#### 【 0 0 0 7 】

上述したようなガス成分が焼結体中に残ると、窒化ケイ素焼結体中にポアが発生したり、また酸素がSiと結合して $\text{SiO}_2$ として残存することになる。従来の製造方法ではガス成分を十分に除去することができないため、ガス成分に起因するポアや $\text{SiO}_2$ が比較的広範囲に残存し、これらによって内部に向けて伸びる亀裂などが発生する。このような亀裂を除去するためには、焼結体の表面をある程度の深さまで除去する必要がある、これにより不良発生や製造コストの上昇などを招いている。

#### 【0008】

また、焼結後に例えばHIP処理を施し、焼結助剤により形成される液相でポアを埋めることによって、窒化ケイ素焼結体を高密度化させることはできるものの、ポアが存在していた部分には液相成分の偏析が生じることになる。液相成分は窒化ケイ素結晶粒より強度や硬度が低いため、そのような液相成分の偏析は窒化ケイ素焼結体を耐摩耗性部材として使用した際に破壊の起点となってしまう。従って、このような偏析物も除去する必要がある。

#### 【0009】

いずれにしても、従来の窒化ケイ素焼結体の製造方法では、ガス成分に起因するポア、亀裂、液相成分の偏析などが、焼結体のある程度の深さまで分布することが避けられないという問題があった。これらの欠陥は不良原因となったり、また転動体の信頼性を高めることが可能な表面を得る際に、焼結体表面の加工しろ（加工により除去する幅）を増大させる原因となっており、これらが転動体などの耐摩耗性部材の製造コストを増大させている。

#### 【0010】

本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、不良発生や製造コストの増大原因となるガス成分の除去を容易にし、これにより例えば耐摩耗性部材に求められる各種特性に加えて、製造コストの低減を図ることを可能にした窒化ケイ素焼結体とその製造方法、およびそれを用いた耐摩耗性部材を提供することを目的としている。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】

上記したような目的を達成するために、本発明者等は窒化ケイ素焼結体の製造工程について種々の実験と検討を繰り返した結果、窒化ケイ素の最終的な緻密化焼結が生じる温度（1600～1800℃）に到達する以前に、ある程度の温度まで真空中で昇温し、さらにそのような温度で所定時間保持することによって、焼結体中の酸素や $\text{SiO}_2$ などのガス成分を外部に向けて移動並びに排出することができ、最終的に外周部の酸素濃度、すなわちポアや亀裂などの欠陥が内部にまで侵入する原因となるガス成分濃度を低下させることが可能であることを見出した。

#### 【0012】

本発明はこのような知見に基づいてなされたものであり、本発明の窒化ケイ素焼結体は請求項1に記載したように、窒化ケイ素を主成分とし、微量の酸素を含有する焼結体であって、前記酸素濃度が中心部に比べて0.2質量%以上2質量%以下の範囲で低減された低酸素濃度の外周部を有し、かつビッカース硬さでHv1200以上の硬度を有することを特徴としている。

#### 【0013】

このように、窒化ケイ素焼結体の外周部の酸素濃度を低減することによって、ポアや亀裂などの欠陥の侵入深さが浅くなり、これら欠陥に起因する不良発生を抑制することができると共に、表面加工に要するコストや手間を削減することが可能となる。これらによって、窒化ケイ素焼結体から転動体などの耐摩耗性部材を作製する際の製造コストを低減することができる。

#### 【0014】

本発明の窒化ケイ素焼結体は、さらに請求項2に記載したように、外周部は中心部に対する焼結助剤中の金属成分の濃度差が0.2質量%未満であることを特徴としている。このように、本発明の窒化ケイ素焼結体はあくまでも不要な酸素の除去を実現したものであり、他の金属成分の分布については従来の焼結体と同等であるため、窒化ケイ素焼結体としての本来の特性（強度や摺動特性など）は維持されている。

#### 【0015】

本発明の窒化ケイ素焼結体においては、外周部と中心部との酸素濃度の差が0.2質量%以上2質量%以下であれば上述したような作用・効果を得ることができる。



ものの、焼結体全体としての酸素濃度があまり高すぎると、窒化ケイ素焼結体本来の特性が損なわれるおそれがあるため、請求項 4 に記載したように、焼結体全体としての酸素濃度は 6 質量% 以下とすることが好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

本発明の窒化ケイ素焼結体の製造方法は、請求項 7 に記載したように、窒化ケイ素粉末を主成分とする原料組成物を所望の形状に成形する工程と、前記成形工程により得られた成形体を、0.01Pa 以下の真空中にて 1200～1500℃ の範囲の温度まで昇温すると共に、前記 1200～1500℃ の範囲の温度で 1～10 時間保持する工程と、前記真空処理後の成形体を窒素雰囲気中にて 1600～1800℃ の範囲の温度で焼結する工程とを有することを特徴としている。

## 【 0 0 1 7 】

本発明の耐摩耗性部材は、請求項 1 0 に記載したように、上記した本発明の窒化ケイ素焼結体を具備することを特徴としている。本発明の耐摩耗性部材は、請求項 1 1 に記載したように、ベアリングボールのような軸受部材（転動体）に対して有効であり、特に請求項 1 2 に記載したように、直径が 9mm 以上というような比較的大きいベアリングボールに対して効果的である。

## 【 0 0 1 8 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

## 【 0 0 1 9 】

本発明の窒化ケイ素焼結体は、窒化ケイ素を主成分とし、かつ微量の酸素を含有する焼結体であって、焼結体の中央部と外周部との間に 0.2 質量% 以上 2 質量% 以下の酸素濃度差が存在するものである。すなわち、外周部は中央部に比べて 0.2 質量% 以上 2 質量% 以下の範囲で酸素濃度が低減された、低酸素濃度領域とされている。

## 【 0 0 2 0 】

図 1 は本発明の窒化ケイ素焼結体における酸素濃度が異なる各領域を模式的に示す図である。なお、図 1 はボール形状を有する窒化ケイ素焼結体を一例として示したものであり、本発明はこれに限定されるものではない。ここでは、窒化ケ

イ素焼結体の中心Oから半径Rの5%までの範囲を中心部Aとする。さらに、外周部Bは窒化ケイ素焼結体の外表面Sから半径Rの1%までの範囲、言い換えると中心Oから半径Rの99%から100%までの範囲である。なお、板材などについては厚さを基準とした同様な領域を示すものとする。

#### 【 0 0 2 1 】

上記した窒化ケイ素焼結体の中心部Aの酸素濃度を $C_1$ （質量％）、外周部Bの酸素濃度を $C_2$ （質量％）としたとき、外周部Bの酸素濃度 $C_2$ は $(C_1 - 2) \sim (C_1 - 0.2)$ の範囲、すなわち $(C_1 - 2) \leq C_2 \leq (C_1 - 0.2) < C_1$ を満足するものである。このような中心部Aと外周部Bの酸素濃度差（0.2質量％以上の濃度差）は、後に詳述する本発明の製造方法、すなわち窒化ケイ素の最終的な緻密化焼結が生じる温度に到達する以前に、ある程度の温度まで真空中で昇温すると共に、そのような温度で所定時間保持する工程を実施し、焼結体中の酸素や $SiO_2$ などのガス成分を外部に向けて移動させ、さらには焼結体外に排出することにより達成されたものである。

#### 【 0 0 2 2 】

窒化ケイ素焼結体の外周部Bに低酸素濃度領域を形成するということは、外周部Bの残存酸素量やそれが $Si$ と結合して生成される $SiO_2$ 量が少ないことを意味する。従って、酸素や $SiO_2$ などのガス成分に起因するポアや亀裂などの欠陥の侵入深さが浅くなり、これら欠陥に起因する不良発生を抑制することができると共に、表面加工に要するコストや手間を削減することができる。すなわち、窒化ケイ素焼結体およびそれを用いた耐摩耗性部材の製造コストを低減することが可能となる。

#### 【 0 0 2 3 】

ここで、中心部Aの酸素濃度 $C_1$ と外周部Bの酸素濃度 $C_2$ の差が0.2質量％未満であると、上述した低酸素濃度領域としての効果を外周部Bに付与することができない。一方、酸素濃度差が2質量％を超えるということは、外周部Bの酸素濃度が極端に減少していることを意味し、外周部Bの緻密化が十分に進行しないおそれがあることから、逆に外周部Bの強度や耐摩耗性などが低下してしまう。中心部Aと外周部Bの酸素濃度差は0.5～1.5質量％の範囲とすることがより好ま

しい。

【 0 0 2 4 】

さらに、本発明の窒化ケイ素焼結体において、中心部 A と外周部 B の間の中間部（図 1 に示す窒化ケイ素焼結体では領域 C）の酸素濃度  $C_3$  は、中心部 A の酸素濃度  $C_1$  に対して 0.1 質量% 以下の濃度差を有している。このように、本発明の窒化ケイ素焼結体は、中心部 A から外周部 B に向けて酸素濃度が徐々に減少する、すなわち濃度傾斜している。これによって、窒化ケイ素焼結体の不良発生率や表面加工に要するコストや手間をより一層抑制することができる。

【 0 0 2 5 】

本発明の窒化ケイ素焼結体において、具体的な酸素濃度は焼結体全体の平均値として 6 質量% 以下であることが好ましい。窒化ケイ素焼結体中の全酸素濃度（全酸素量）が 6 質量% を超えると、窒化ケイ素焼結体本来の特性が損なわれるおそれが大きい。また、外周部 B の具体的な酸素濃度は 3~4 質量% の範囲であることが、酸素や  $\text{SiO}_2$  などのガス成分に起因するポアや亀裂などの欠陥の発生を抑制する上で好ましい。また、欠陥の侵入深さを低減する上でも、上記した酸素濃度は有効である。

【 0 0 2 6 】

なお、上述した中心部 A、中間部 C および外周部 B の各酸素濃度は、各領域から任意の測定点を 3 点選び出し、これら各測定点の酸素濃度を E P M A など測定し、これら測定値を平均した値を示すものとする。焼結体中の全酸素濃度（全酸素量）は不活性ガス融解—赤外線吸収法に準ずる酸素分析計により求めた値とする。また、本発明における焼結体の全酸素量とは、窒化ケイ素焼結体を構成している酸素の全量を質量% で示したものである。従って、酸素が窒化ケイ素焼結体中に金属酸化物や酸窒化物などとして存在している場合は、その金属酸化物（および酸窒化物）量ではなく、金属酸化物（および酸窒化物）の酸素量に着目したものである。

【 0 0 2 7 】

本発明の窒化ケイ素焼結体は、上述したように酸素濃度に関しては中心部 A と外周部 B との間に濃度差を有し、さらには焼結体全体として濃度傾斜しているも

の、それ以外の成分すなわち焼結助剤として添加した化合物中の金属成分については従来の焼結体と同様に均一に分布されており、中心部 A と外周部 B との金属成分の濃度差は 0.2 質量% 未満とされている。

## 【 0 0 2 8 】

このように、本発明の窒化ケイ素焼結体はあくまでも不要な酸素の除去を実現したものであり、他の金属成分の分布については従来の焼結体と同等とされており、窒化ケイ素結晶粒およびその間に存在する粒界相（ガラス相）により構成される基本的な焼結体の微構造は維持されているため、窒化ケイ素焼結体としての本来の特性、すなわち強度、硬度、破壊靱性値、摺動特性（転がり寿命特性など）などは維持されている。

## 【 0 0 2 9 】

耐摩耗性部材に要求される硬度に関しては、ビッカース硬さで Hv1200 以上の特性を有している。窒化ケイ素焼結体の硬度がビッカース硬さで Hv1200 未満となると、耐摩耗性の低下が著しくなる。特に、ベアリングボールなどに求められる摺動特性（転がり寿命特性）を十分に満足させることができなくなる。窒化ケイ素焼結体のビッカース硬さは Hv1300 以上であることがより好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

本発明の窒化ケイ素焼結体の組成については、一般的な組成を適用することができる。すなわち、窒化ケイ素焼結体は窒化ケイ素を主成分とすると共に、希土類元素を酸化物換算で 2～10 質量%、およびアルミニウムを酸化物換算で 2～12 質量% の範囲で含有することが好ましい。これら希土類元素やアルミニウムは焼結助剤として添加される化合物の金属成分であり、例えば  $\text{Si}-\text{R}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$  化合物（R：希土類元素）から主としてなる粒界相を形成して、焼結体の緻密化に寄与するものである。

## 【 0 0 3 1 】

希土類元素やアルミニウムの含有量が上記した範囲から外れると、緻密化が阻害されたり、あるいは粒界相が過剰になるなどによって、窒化ケイ素焼結体の特性低下を招いてしまう。希土類元素の含有量は酸化物換算で 3～6 質量% の範囲とすることがより好ましい。また、アルミニウムの含有量は酸化物換算で 4～8 質量

%の範囲とすることがより好ましい。

【0032】

焼結助剤として添加される希土類化合物は、特に限定されるものではないが、イットリウム (Y)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、サマリウム (Sm)、ネオジウム (Nd)、ジスプロシウム (Dy)、エルビウム (Er) などの酸化物、窒化物、硼化物、炭化物、珪化物の少なくとも1種を用いることが好ましく、さらにY、Ce、Sm、Nd、Erの酸化物を用いることが望ましい。アルミニウム化合物は、アルミニウムを含有していれば特に限定されるものではないが、酸化アルミニウムや窒化アルミニウムを用いることが好ましい。

【0033】

本発明の窒化ケイ素焼結体は、さらにチタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf)、タングステン (W)、モリブデン (Mo)、およびマグネシウム (Mg) から選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で0.1~5質量%の範囲で含有していてもよい。Ti、Zr、Hf、W、Mo、Mgなどの酸化物、窒化物、硼化物、珪化物などは、焼結助剤や各種特性の向上剤 (添加剤) として機能する。

【0034】

次に、本発明の窒化ケイ素焼結体の製造方法について説明する。本発明の窒化ケイ素焼結体は、例えば以下に示す製造方法を適用することにより再現性よく得られるものである。

【0035】

まず、窒化ケイ素原料粉末を用意する。窒化ケイ素原料粉末は酸素含有量が1.5質量%以下であることが好ましい。不純物酸素量が1.5質量%を超えるような窒化ケイ素粉末を用いると、中心部と外周部の酸素濃度差は大きくなるものの、焼結体全体としての酸素濃度が増加し、気孔率が増大するなどして窒化ケイ素焼結体が低強度化しやすい。言い換えると、本発明では窒化ケイ素原料粉末が1.5質量%までの不純物酸素を含んでいても十分な効果が得られることから、必ずしも純度の高い原料粉末を使用する必要はなく、この点からもコストダウンが可能である。窒化ケイ素原料粉末のより好ましい酸素含有量は0.5~1.2質量%の範囲で

ある。

#### 【 0 0 3 6 】

上述したような窒化ケイ素原料粉末に対して、希土類化合物やアルミニウム化合物、さらには他の金属元素の化合物を所定量添加し、さらに有機バインダや分散媒などを加えてよく混合した後、一軸プレス、ラバープレス、CIPなどの公知の成形法を適用して所望の形状に成形する。希土類化合物やアルミニウム化合物の添加量は、希土類元素やアルミニウムの含有量が酸化物換算で上記した範囲となるように設定する。他の金属化合物についても同様である。

#### 【 0 0 3 7 】

次に、上記した成形体に脱脂処理を施した後、まず0.01Pa以下の真空中にて1200～1500℃の範囲の温度まで昇温すると共に、この1200～1500℃の範囲の温度で1～10時間保持する。このような真空処理を実施することによって、焼結体中の酸素や $\text{SiO}_2$ などのガス成分を外部に向けて移動させ、さらにはガス成分を外部に排出することができる。ガス成分の排出は特に外周部から生じるため、最終的に外周部の酸素濃度を低下させることが可能となる。

#### 【 0 0 3 8 】

真空処理時の温度が1200℃未満であると、ガス成分の排出が十分に進行せず、最終的な焼結体の外周部の酸素濃度を十分に低下させることができないおそれがある。一方、真空処理時の温度が1500℃を超えると実質的に本焼結と代わりがなくなり、外周部から早期に緻密化が始まるため、中間部などのガス成分の除去が行われなくなる場合が生じる。真空処理時の保持時間についても同様であり、上記した範囲から外れるとガス成分の排出が不十分となったり、あるいはガス成分を排出しすぎるおそれがある。

#### 【 0 0 3 9 】

上記した真空処理に引き続いて、炉内雰囲気気を常圧、加圧または減圧状態の窒素雰囲気とし、このような窒素雰囲気中で1600～1800℃の範囲の温度で焼結することにより窒化ケイ素焼結体を得る。なお、焼結工程は真空処理工程に引き続いて行ってもよいし、あるいは一旦常温もしくはその近傍の温度まで炉冷し、その後窒素を炉内に導入してから改めて焼結温度まで昇温して実施してもよい。焼

結は、常圧焼結、雰囲気加圧焼結、加圧焼結（ホットプレス）、HIP（ホットアイソスタティックプレス）などの様々な焼結方法が適用可能である。

#### 【0040】

さらに、常圧焼結後にHIP処理を行うなど、複数の方法を組合せてもよい。特に、本発明の窒化ケイ素焼結体をベアリングボールのような軸受部材に適用する場合には、常圧焼結または雰囲気加圧焼結後にHIP処理を行うことが有効である。HIP処理は300気圧以上の圧力下で1600～1800℃の温度で所定時間保持することにより行うことが好ましい。

#### 【0041】

上述したような本発明の製造方法によれば、ビッカース硬さでHv1200以上の硬度を有し、かつ焼結体の中央部に対して0.2質量%以上2質量%以下の酸素濃度差が設けられた外周部、すなわち低酸素領域とされた外周部を有する窒化ケイ素焼結体（本発明の窒化ケイ素焼結体）を再現性よく得ることができる。

#### 【0042】

本発明の窒化ケイ素焼結体は各種の用途に使用することが可能であるものの、特に耐摩耗性部材に対して有効である。本発明の窒化ケイ素焼結体を適用し得る耐摩耗性部材は、軸受部材、圧延用などの各種ロール材、コンプレッサ用ベーン、ガスタービン翼、カムローラなどのエンジン部品などが挙げられるが、これらのうちでもベアリングボールのように全面が摺動部となる軸受部材（転動体）に対して効果的である。特に、直径が9mm以上というような比較的大きいベアリングボールに対して本発明は効果的である。

#### 【0043】

なお、耐摩耗性部材として使用する窒化ケイ素焼結体には、必要に応じて表面研磨や被覆処理などの仕上げ加工を行ってもよいことは言うまでもない。言い換えると、窒化ケイ素焼結体そのまま耐摩耗性部材として使用可能な場合は、窒化ケイ素焼結体が直接耐摩耗性部材となる。

#### 【0044】

##### 【実施例】

次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

## 【 0 0 4 5 】

実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 2

酸素含有量が 1.2 質量 % の窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 粉末に、焼結助剤として希土類化合物粉末とアルミニウム化合物粉末、さらに他の金属化合物粉末を、表 1 に示す組成で添加し、湿式ボールミルを用いて混合した後に乾燥して、それぞれ原料混合物を調製した。

## 【 0 0 4 6 】

次に、得られた各原料混合物に有機バインダを所定量添加して混合した後、CIP 法 (成形圧力 = 100MPa) により球状の成形体をそれぞれ作製した。得られた各成形体を 450℃ の空気気流中にて脱脂した後、常温から 1200 ～ 1500℃ の温度まで 0.01Pa 以下の真空中で昇温し、さらに同温度で 2 ～ 6 時間保持した。引き続いて炉内に窒素ガスを導入し、1600 ～ 1700℃ で 2 ～ 5 時間焼結することにより、それぞれ直径 10mm の球状焼結体 (窒化ケイ素焼結体) を得た。

## 【 0 0 4 7 】

また、本発明との比較例 1 として、真空中での昇温および保持を実施せずに、窒素雰囲気中で常温から昇温して焼結する以外は、実施例 1 と同様にして球状焼結体 (窒化ケイ素焼結体) を作製した。さらに、比較例 2 として、全酸素量が 6 質量 % を超えるような組成比にする以外は、実施例 1 と同様にして球状焼結体 (窒化ケイ素焼結体) を作製した。

## 【 0 0 4 8 】

このようにして得た実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 2 による各球状焼結体について、中心部と外周部の酸素濃度、およびビッカース硬さを測定した。酸素濃度の測定値については、球状焼結体の断面において、中心部と外周部から任意の測定点を 3 点選び出し、各測定点の酸素濃度を E P M A で測定し、これら測定値を平均した値を示す。ビッカース硬さは JIS R-1610 (試験荷重 98.07N) に準じて測定した。

## 【 0 0 4 9 】

さらに、各球状焼結体の中心部と外周部における焼結助剤の金属成分量の濃度差も求めた。また、各球状焼結体について、焼結後の割れやカケによる不良発生



率を調べた。これらの測定結果を表1に示す。なお、各測定にあたり、焼結体は焼き上り面をそのまま残した状態で測定した。

【0050】

【表1】

	原料組成 (質量%)						酸素濃度 (質量%)		金属成分の濃度差 (質量%)	ビッカース硬さ (Hv)	焼結後の不良率 (%)
	希土類化合物		Al 化合物		他添加物		中心部	外周部			
実施例1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	TiO <sub>2</sub>	0.6	4.9	4.6	02未満	1400	3以下
実施例2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	TiO <sub>2</sub>	1.5	5.5	5.0	02未満	1400	3以下
実施例3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AlN	4 4	HfO <sub>2</sub>	1	5.2	4.0	02未満	1450	3以下
実施例4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	ZrO <sub>2</sub>	1	5.8	4.3	02未満	1400	3以下
実施例5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	—	—	5.0	3.2	02未満	1350	3以下
比較例1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	TiO <sub>2</sub>	0.6	4.9	4.8	02未満	1400	8
比較例2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	TiO <sub>2</sub>	8	6.8	6.0	02未満	1100	10

【0051】

表1から明らかなように、本発明の実施例による各窒化ケイ素焼結体は中心部と外周部の酸素濃度差が大きいことが分かる。そして、外周部に欠陥の発生原因となるガス成分量が少ないことから、焼結体の割れやカケなどによる不良発生率が低いことが分かる。さらに、外周部の欠陥が少ないことから、表面加工に要する手間やコストも削減することができる。なお、各実施例による窒化ケイ素焼結体について、不活性ガス融解—赤外線吸収法に準ずる酸素分析計により全酸素量を測定したところ、いずれも全酸素量は6質量%以下であった。

【0052】

実施例6～10、比較例3

実施例1～5および比較例1の各窒化ケイ素焼結体と同組成によって、それぞれ直径10mmのベアリングボール素球を作製した。各素球の焼結は、実施例1～5および比較例1と同様に焼結したものに対し、さらにHIP処理を施した。これら各素球について、表面から30μmの外周部、表面から1mmの中間部、および中心部の3箇所の酸素濃度を、実施例1と同様にして測定した。その結果を表2に示す。また、各素球に対して、直径9.53mm、表面粗さRa0.3μmとなるように研磨加工を施して、それぞれ仕上げ球とした。

【 0 0 5 3 】

【表 2】

	原料組成	酸素濃度(質量%)			中心部と外周部の 金属成分の濃度差 (質量%)
		中心部	中間部	外周部	
実施例 6	実施例 1	4.9	4.8	4.7	0.2 未満
実施例 7	実施例 2	5.5	5.4	5.1	0.2 未満
実施例 8	実施例 3	5.2	4.8	4.1	0.2 未満
実施例 9	実施例 4	5.8	5.3	4.5	0.2 未満
実施例 10	実施例 5	5.0	4.5	3.5	0.2 未満
比較例 3	比較例 1	4.9	4.9	4.9	0.2 未満

【 0 0 5 4 】

表 2 から明らかなように、本発明の実施例による各ベアリングボール（仕上げ球）は、酸素濃度が中心部から外周部にいくにしたがって減少しており、実質的に酸素が濃度傾斜していることが分かる。

【 0 0 5 5 】

実施例 1 1 ～ 1 3、比較例 4 ～ 8

実施例 7 と同様な組成および製法を適用して、それぞれ表 3 に示す直径を有するベアリングボール素球を作製した。さらに、比較例 4 については、実施例 7 と同様な組成および製法を適用して、直径 2mm のベアリングボール素球を作製した。比較例 5 ～ 8 としては、比較例 3 と同様な組成および製法（真空昇温および保持なし）を適用して、それぞれ表 3 に示す直径を有するベアリングボール素球を作製した。これら各素球の外周部、中間部および中心部の酸素濃度を、実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 6 】

【表 3】

	素球の 直径(mm)	酸素濃度(質量%)			焼結後の 不良率(%)
		中心部	中間部	外周部	
実施例 11	40	5.7	5.7	5.1	3 以下
実施例 12	20	5.6	5.6	5.0	3 以下
実施例 13	9	5.5	5.4	5.0	3 以下
比較例 4	2	5.3	5.3	5.3	3
比較例 5	40	5.7	5.7	5.7	30
比較例 6	20	5.6	5.6	5.6	10
比較例 7	9	5.5	5.5	5.5	10
比較例 8	2	5.5	5.5	5.5	3

【 0 0 5 7 】

表 3 から明らかなように、直径 9mm 以上のベアリングボール素球において、中心部と外周部に明確な酸素濃度差が生じることが分かる。そして、これら素球（窒化ケイ素焼結体）は不良発生率が低いことが分かる。一方、直径 2mm のベアリングボール素球では、ほとんど酸素濃度が生じていない。また、真空処理を実施していないベアリングボール素球（窒化ケイ素焼結体）は不良発生率が高いことが分かる。このことから、本発明は特に直径 9mm 以上のベアリングボールに対して有効であることが分かる。

【 0 0 5 8 】

実施例 1 4 ～ 1 5

酸素含有量が 0.8 質量% の窒化ケイ素粉末 87.2 質量% に対して、酸化イットリウム粉末を 5 質量%、酸化アルミニウム粉末を 3 質量%、窒化アルミニウム粉末を 4 質量%、および酸化チタン粉末を 0.8 質量% 添加して混合し、原料混合物を調製した。

【 0 0 5 9 】

次に、得られた原料混合物に有機バインダを所定量添加して混合した後、CIP 法（成形圧力=100MPa）により球状の成形体をそれぞれ作製した。得られた各成形体を 450℃ の空気気流中にて脱脂した後、表 4 に示す条件で真空昇温および真空処理を施した。その後、窒素雰囲気中にて 16500×5 時間の条件で焼結し、さらに HIP 処理を行って、それぞれ直径 15mm のベアリング素球（窒化ケイ素焼結体）を得た。

## 【 0 0 6 0 】

このようにして得た各素球について、外周部、中間部および中心部の3箇所の酸素濃度を、実施例 1 と同様にして測定した。さらに、各素球を表面粗さ  $R_a$  が  $0.1\mu m$  となるように研磨加工した後、耐摩耗性試験を行った。耐摩耗性試験はスラスト試験機を用い、ベアリングボールの表面が薄利するまでの時間を測定した。これらの結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 6 1 】

【表 4】

	真空処理	酸素濃度(質量%)			焼結後の 不良率(%)	耐摩耗性 試験(hr)
		中心部	中間部	外周部		
実施例 14	0.01Pa× 1250°C× 5 時間	5.1	5.0	4.9	3%以下	400 以上
実施例 15	0.01Pa× 1450°C× 6 時間	5.1	5.0	4.7	3%以下	400 以上

## 【 0 0 6 2 】

表 4 から明らかなように、本発明の窒化ケイ素焼結体を用いたベアリングボールは耐摩耗性に優れることが分かる。

## 【 0 0 6 3 】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の窒化ケイ素焼結体によれば、例えば耐摩耗性部材に求められる各種特性を満足させた上で、不良発生率を低減することができると共に、加工に要するコストなどを削減することが可能となる。従って、本発明の窒化ケイ素焼結体を用いることによって、信頼性や寿命特性に優れると共に、製造コストの低減を図った耐摩耗性部材を提供することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

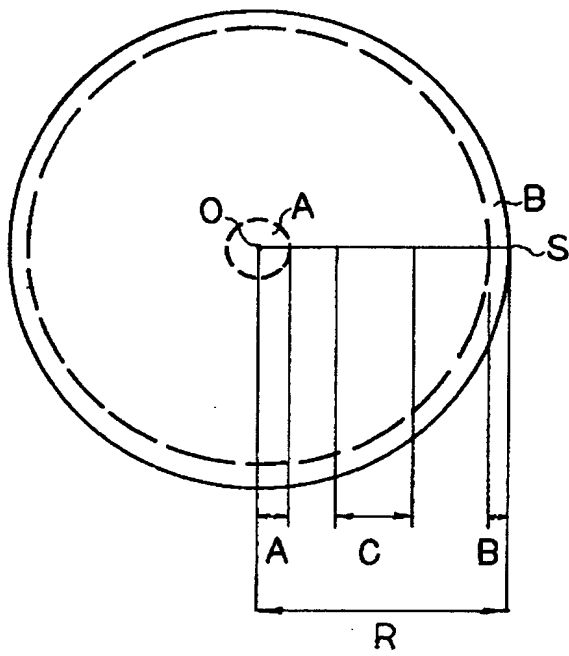
【図 1】 本発明の窒化ケイ素焼結体における酸素濃度が異なる各領域を模式的に示す図である。

## 【符号の説明】

A …… 中心部, B …… 外周部 B, C …… 中間部

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐摩耗性部材などとして用いられる窒化ケイ素焼結体において、不良発生や製造コストの増大原因となるガス成分の除去を容易にし、これにより強度や硬度などの各種特性に加えて、製造コストの低減を図る。

【解決手段】 窒化ケイ素を主成分とし、かつ微量の酸素を含有する窒化ケイ素焼結体である。焼結体の中心部Aと外周部Bとの間には酸素濃度差が存在し、外周部Bは中心部Aに比べて酸素濃度が0.2質量%以上2質量%以下の範囲で低減されており、低酸素濃度領域とされている。このような酸素濃度差は、窒化ケイ素の最終的な緻密化焼結が生じる温度（1600～1800℃）に到達する以前に、1200～1500℃の温度まで真空中で昇温し、さらにそのような温度で所定時間保持することにより実現することができる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
氏 名 株式会社東芝
2. 変更年月日 2001年 7月 2日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
氏 名 株式会社東芝